

Nanoparticle useful for coating substrate surfaces to impart hydrophobicity and oleophobicity, has specific substituents consisting of perfluorinated carbon chains and/or hydrocarbon chains

Publication number: DE10051182

Publication date: 2002-05-02

Inventor:

Applicant: NANO X GMBH (DE)

Classification:

- international: *C03C17/00; C04B41/49; C04B41/84; C08G77/06; C08G77/26; C09D5/00; C03C17/00; C04B41/45; C04B41/82; C08G77/00; C09D5/00; (IPC1-7): B01J13/02; B05D7/24; C09D5/02; C09D183/14*

- European: *C03C17/00D; C03C17/00D2; C04B41/49B4C; C04B41/84; C08G77/06; C08G77/26; C09D5/00*

Application number: DE20001051182 20001016

Priority number(s): DE20001051182 20001016

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10051182

A nanoparticle (I) with substituents consisting of at least hydrocarbon chains and/or perfluorinated carbon chains, where the substituents comprise 5-100 wt.% perfluorinated carbon chains. Independent claims are included for: (i) a process for the application of nanoparticles (I) onto a substrate by dispersion of the nanoparticles (I) in a solvent and application of the dispersion onto the substrate followed by drying; and (ii) the resulting coated substrate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 51 182 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
B 01 J 13/02
C 09 D 5/02
C 09 D 183/14
B 05 D 7/24

⑳ Aktenzeichen: 100 51 182.1
㉔ Anmeldetag: 16. 10. 2000
㉔ Offenlegungstag: 2. 5. 2002

DE 100 51 182 A 1

⑦① Anmelder:
Nano-X GmbH, 66130 Saarbrücken, DE

⑦④ Vertreter:
Patentanwaltskanzlei Vièl & Wieske, 66119
Saarbrücken

⑦② Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Nanopartikel mit hydrophoben und oleophoben Eigenschaften, deren Verarbeitung und Verwendung

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind Nanopartikel mit Substituenten, die wenigstens aus Kohlenwasserstoffketten und/oder perfluorierten Kohlenstoffketten bestehen, wobei die perfluorierten Kohlenstoffketten einen Anteil im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% der Substituenten bilden, ein Verfahren zum Aufbringen oder Applizieren dieser Nanopartikel und ein mit diesen Nanopartikeln beschichtetes Substrat.

DE 100 51 182 A 1

DE 100 51 182 A 1

1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Nanopartikel mit hydrophoben und oleophoben Eigenschaften sowie deren Herstellung und Verwendung.

[0002] Seit einiger Zeit sind Nanopartikel von besonderem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse, da sie über besondere Eigenschaften verfügen, die sie für viele verschiedene Anwendungen und Anwendungsbereiche als einsetzbar erscheinen läßt. Beispiele hierfür sind harte Beschichtungen zum Schutz weicher Oberflächen, schmutzabweisende Beschichtungen oder Beschichtungen, die ein Beschlagen von Glasoberflächen verhindern und dergl. .

[0003] Um Oberflächen hydrophobe Eigenschaften zu verleihen sind aus dem Stand der Technik eine ganze Reihe von Möglichkeiten bekannt. Dabei ist zum Erreichen von langzeitstabilen, UV-beständigen sowie Öl- und wasserabweisenden Oberflächen der Einsatz von fluorierten Verbindungen und insbesondere von perfluorierten Verbindungen praktisch unabdingbar. Die größte Zahl der industriellen Anwendungen wird dabei durch Polyfluorethylene abgedeckt. Das wohl bekannteste Produkt unter diesen ist das unter der Marke "TEFLON" von DuPont vertriebene Polyetrafluorethylen. Im Grunde handelt es sich bei den Polyfluorethylenen um Abfallprodukte der Weltraumforschung. Sie finden jedoch weitreichende Anwendung als antihafte- oder wasserabweisende Beschichtungen, z. B. für Pfannen, Textilien, im Elektronikbereich, in der Medizintechnik, als Entformungshilfen oder Formtrennmittel in der Industrie oder in der Forschung.

[0004] Aufgrund ihrer durchaus gewünschten Oberflächeneigenschaften besitzen solche fluorierten und perfluorierten Verbindungen bzw. Polymere häufig nur geringe bzw. schlechte Hafteigenschaften. Hierdurch ist ein dauerhaftes Aufbringen auf verschiedenen Substraten nur mit erhöhtem Aufwand oder nur schlecht zu erreichen. Weitere Nachteile dieser Verbindungen liegen in ihrer mangelnden Transparenz und in ihrem für viele Anwendungen unwirtschaftlich hohen Preis. Ferner sind sie für viele Anwendungen von unzureichender Härte. Dies ist aus dem häuslichen Bereich allgemein von mit Polyfluorethylenen beschichteten Pfannen und Töpfen bekannt. Deren Antihafbeschichtung zerkratzt nämlich leicht, was in der Unbrauchbarkeit des Kochgeschirrs resultiert.

[0005] Eine weitere Möglichkeit zur Hydrophobierung von Oberflächen ist durch die Silanchemie gegeben. Seit Beginn der 60er Jahre ist die oberflächenaktive Wirkung von Silanen mit fluorierten Seitenketten bekannt. Derartige Fluorsilane werden mittlerweile eingesetzt, um Glas und Keramiksubstrate an der Oberfläche zu fluorieren. Diese Fluorsilane finden darüberhinaus in neuerer Zeit als mehrere Moleküllagen aufweisende Schichten auf Sanitärkeramik und zur Betonsteinhydrophobierung Anwendung, wobei insgesamt die gute schmutzabweisende Wirkung und die Transparenz dieser Fluorsilane hervorzuheben sind.

[0006] Nachteilig ist allerdings, daß diese nur wenige Moleküllagen aufweisenden Schichten oft nur eine unzureichende chemische Beständigkeit und Abriebbeständigkeit zeigen. Ferner besteht ein Problem aufgrund der mangelnden Oberflächenhydrophobie, das durch den Substrateinfluß durch die nur einige Moleküllagen aufweisende Schicht hervorgerufen wird. Dieser Einfluß führt dazu, daß die fluorierten Seitenketten je nach Medium an der Oberfläche und Oberflächenenergie des Substrats zum Substrat weisen und nicht an der Oberfläche ausgerichtet werden können. Hierdurch geht die erwünschte Wirkung der Beschichtung verloren, d. h. sie tritt entweder gar nicht oder nur in geringem Umfang auf.

2

[0007] Aus der EP 0 587 667 B1 sind Beschichtungen bzw. Beschichtungszusammensetzungen bekannt, bei denen die fluorierten Silane, nicht in Schichten von wenigen Moleküllagen auf den Substratoberflächen vorliegen, sondern in Schichten von mehreren µm. Die Synthese der offenbarten Beschichtungen erfolgt dabei nach einem Sol-Gel-Verfahren. Hierbei handelt es sich um eine kontrollierte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden oder Halogeniden von Silizium, Titan, Zirkonium, Aluminium usw.. Dabei lassen sich durch eine entsprechende Derivatisierung der Alkoxide gezielt organische Substituenten einführen. Hierdurch kann eine Modifikation des anorganischen Netzwerkes erfolgen. Ebenso können die organischen Substituenten, wenn sie polymerisierbare Gruppen enthalten, organische Polymereinheiten bilden, die direkt an das anorganische Netzwerk gebunden sind.

[0008] Durch den Einbau von Alkoxysilanen mit perfluorierten Seitengruppen sind Materialien zugänglich, bei denen während des Aushärtprozesses eine thermodynamisch bedingte Anreicherung der perfluorierten Gruppen an der Grenzfläche Beschichtung-/Luft erfolgt. Hierdurch werden an der Oberfläche hydrophobe und oleophobe Eigenschaften bzw. freie Oberflächenenergien von 18 bis 20 mJ/m² erreicht. Im Vergleich dazu besitzen PTFE eine freie Oberflächenenergie von ca. 20 mJ/m². Gleichzeitig hält man eine extrem niedrige Konzentration perfluorierter Seitenketten an der Grenzfläche Beschichtung/Substrat. Hierdurch wird die sehr gute Haftung der transparenten Kompositmaterialien auf den meisten Substraten, wie z. B. Metallen, Glas und Polymeren etc., beibehalten. Solche sogenannten Gradientenmaterialien können durch herkömmliche Beschichtungsverfahren, wie z. B. Sprühen, Tauchen, Fluten, Schleudern usw., auf entsprechende Substrate aufgebracht werden.

[0009] Obwohl solche Gradientenmaterialien schon über verbesserte Eigenschaften hinsichtlich ihrer Haftfähigkeit an unterschiedlichen Substraten verfügen, besitzen sie den Nachteil, daß die eigentliche Wirkschicht aufgrund der Gradientenbildung nur wenige Moleküllagen dick ist, wobei zwar nicht unbedingt ein Substrateinfluß auf die Oberfläche zu verzeichnen ist, sondern ein Einfluß der Silanmatrix. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß insbesondere bei chemischer und mechanischer Belastung die nur wenige Moleküllagen dicken fluorierten Oberflächen dieser Schichten sehr schnell abgetragen werden, wodurch die Oberflächen an Wirkung verlieren und die Oberflächenhydrophobie leidet, bzw. nicht mehr gegeben ist.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Material oder einen Werkstoff anzugeben, der die aus dem Stand der Technik bekannte Nachteile möglichst weitgehend vermeidet. Darüberhinaus ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Materialien anzugeben, sowie deren Verwendung.

[0011] Die vorliegende Aufgabe wird durch Nanopartikel mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen dieser Nanopartikel sind Gegenstand der Unteransprüche 2 bis 8. Diese Aufgabe wird ferner durch Angabe eines Verfahrens gemäß dem beigefügten Anspruch 9 gelöst, wobei die sich anschließenden Ansprüche 10 bis 21 vorteilhafte Weiterbildungen dieses Verfahrens betreffen. Schließlich wird die vorliegende Aufgabe durch ein Substrat gemäß dem Anspruch 22 gelöst. Die Ansprüche 23 bis 25 betreffen vorteilhafte Ausführungsformen dieses Substrats.

[0012] Erfindungsgemäß weisen die Nanopartikel Substituenten auf, die einen im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% variierbaren Anteil an perfluorierten Kohlenstoffketten aufweisen. Hierdurch stehen dem Fachmann Nanopartikel zur Verfügung, die jeweils hinsichtlich ihrer hydrophoben und

DE 100 51 182 A 1

3

4

oleophoben Eigenschaften ein definiertes Verhalten zeigen, entsprechend dem gewählten Anteil an den unterschiedlichen Substituenten. Ferner wird eine kostengünstige Herstellung der erfindungsgemäßen Nanopartikel ermöglicht. [0013] In einer bevorzugten Ausführungsform sind 0 bis 95 Gew.-% der Substituenten von Kohlenwasserstoffketten gebildet, wobei die Kohlenwasserstoffketten und/oder die perfluorierten Kohlenstoffketten bevorzugt 1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen und besonders bevorzugt 3 bis 20 Kohlenstoffatome. Die Substituenten können dabei auch verzweigt sein oder cyclische Strukturelemente aufweisen. [0014] Bei einer besonders bevorzugten Weiterbildung der erfindungsgemäßen Nanopartikel weisen die Substituenten, d. h. die Kohlenwasserstoffketten und/oder die perfluorierten Kohlenstoffketten funktionelle Gruppen auf. Der sich hieraus ergebende besondere Vorteil ist die Möglichkeit die Kohlenwasserstoffketten und/oder die perfluorierten Kohlenstoffketten über diese funktionellen Gruppen weiter umzusetzen. Die Nanopartikel oder die Substituenten können so z. B. vernetzt werden oder auch Reaktionen mit Substratoberflächen eingehen. Dem Fachmann ist dabei geläufig die funktionellen Gruppen entsprechend ihrer gewünschten Reaktivität und der beabsichtigten Reaktionspartner auszuwählen, wodurch gesteuert wird, ob eine Reaktion dieser funktionellen Gruppen beispielsweise bei der Herstellung der Nanopartikel eintritt oder erst bei deren Weiterverarbeitung.

[0015] Weiterhin ist möglich, daß die Nanopartikel über die funktionellen Gruppen der Substituenten bei der Applikation mit dem umgebenden Medium oder darin enthaltenen Substanzen bzw. Verbindungen reagieren, wobei eine derartige Reaktion praktisch ausschließlich von den funktionellen Gruppen und dem genannten Medium oder darin enthaltenen Substanzen bzw. Verbindungen abhängt und bestimmt wird. Das Medium ist dabei sehr variabel und besteht bevorzugt aus Wasser, Alkoholen, organischen Harzen oder Mischungen derselben und enthält optional anorganische Strukturen, wie z. B. Wasserglas, glasartige Sol-Gel-Systeme oder anorganisch-organische Strukturen wie, z. B. Ormocere.

[0016] Beispiele für derartige funktionelle Gruppen sind Doppelbindungen, Amingruppen, Epoxygruppen, Methacrylgruppen, Hydroxygruppen, Carbonylgruppen und Halogene. Hierbei kann einer der Substituenten aus Kohlenwasserstoff oder perfluoriertem Kohlenstoff auch mehrere verschiedene funktionelle Gruppen tragen.

[0017] Grundsätzlich können die genannten Substituenten auch andere als die angegebenen funktionellen Gruppen tragen, solange deren Reaktivität und deren chemische Eigenschaften sich nicht nachteilig auf die Eigenschaften der fertigen Nanopartikel auswirken.

[0018] Die Nanopartikel können allgemein auf der Basis jeder beliebigen und mit Kohlenwasserstoffketten und/oder perfluorierten Kohlenstoffketten substituierbaren Matrix gebildet sein. Diese Matrices sind bevorzugt von anorganischen Strukturen auf der Basis von Si, Al, B, Pb, Sn, Ti, Zr, V und Zn gebildet, insbesondere von Silanstrukturen und/oder Siloxan Strukturen. Beispiele derartiger Matrices oder Ausgangsverbindungen für diese sind dem Fachmann bekannt und z. B. in der EP 0 587 667 beschrieben. Alternativ können polymerisierbare organische Monomere mit entsprechenden funktionellen Gruppen die Matrix der erfindungsgemäßen Nanopartikel bilden. Erfindungsgemäß ist es dabei besonders bevorzugt, wenn der Anteil der Matrix an der Gesamtmasse der Nanopartikel bis zu 85 Gew.-% beträgt. Wird der Matrixanteil an der Gesamtmasse der Nanopartikel über diesen Wert erhöht, wirkt sich das leicht nachteilig auf die Eigenschaften derselben aus, weil der durch

die Substituenten ausgeübte Effekt zu klein wird und gegenüber den durch die Matrix bewirkten Eigenschaften zurücktritt.

[0019] Die erfindungsgemäßen Nanopartikel weisen bevorzugt eine Größe im Bereich von 2 bis 300 nm auf, stärker bevorzugt von 15 bis 200 nm und am stärksten bevorzugt von 30 bis 160 nm.

[0020] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Aufbringen der erfindungsgemäßen Nanopartikel auf ein Substrat, wobei die Nanopartikel in einem Lösungsmittel dispergiert werden und die erhaltene Dispersion auf ein Substrat aufgebracht und nachfolgend getrocknet wird.

[0021] Der besondere Vorteil dieses Verfahrens liegt dabei darin, daß auf sehr einfache und somit kostengünstige Weise Oberflächen erhältlich sind, die z. B. Schmutz abweisen oder ein Anhaften von Ablagerungen zumindest stark erschweren, transparent sind und eine große Durchfeuchtungsbeständigkeit zeigen. Weiterhin zeigen diese Beschichtungen ein gutes Haftvermögen an dem Substrat.

[0022] Das zum Dispergieren der Nanopartikel verwendete Lösungsmittel besteht bevorzugt aus Wasser, Alkoholen, organischen Harzen oder aus Mischungen von diesen. Durch eine entsprechende Wahl des Lösungsmittels lassen sich dabei die Eigenschaften der Herzustellenden Beschichtung in vorteilhafter Weise besonders gut und vielfältig variieren, indem durch das Lösungsmittel bestimmt wird, ob und wie die in der Dispersion enthaltenen Nanopartikel sich bei der Applikation und während des Trocknens verhalten. Hierdurch lassen sich bestimmte Reaktionen bevorzugen. So z. B. eine Verbindung mit dem Substrat, ein Vernetzen der Nanopartikel untereinander und/oder ein Vernetzen der Nanopartikel mit dem Lösungsmittel. Die reaktiven Zentren der Nanopartikel können dabei die funktionellen Gruppen der Substituenten sein oder an den Matrices vorhandene funktionelle Gruppen, wie z. B. Si-OH-Gruppen.

[0023] Optional sind in dem Lösungsmittel weitere Substanzen enthalten. Bei diesen Substanzen handelt es sich bevorzugt um anorganische Strukturen wie Wasserglas, anorganisch-organische Strukturen wie Ormocere und/oder Nanomere, die ebenfalls mit den erfindungsgemäßen Nanopartikeln Reaktionen eingehen können und so das Spektrum der erhältlichen Oberflächeneigenschaften weiter vergrößern können.

[0024] Dem Lösungsmittel können insbesondere auch Dispergierhilfsmittel zugesetzt werden, wobei es sich hierbei bevorzugt um Tenside handelt. Hierdurch wird die Dispersion der Nanopartikel und die Stabilität der Dispersion verbessert, was sich besonders vorteilhaft auf die Gleichmäßigkeit der Beschichtung auswirkt.

[0025] Weitere Hilfsmittel können dem Lösungsmittel ebenfalls zugesetzt werden. Bei diesen Hilfsmitteln handelt es sich im allgemeinen um Mattierungsmittel, Farbstoffe oder Farbmittel, Antifoulingmittel, Antistatikmittel, Antibeschlagmittel und/oder Mittel zur Einstellung der Dispersion der Viskosität der Dispersion.

[0026] Das Aufbringen oder die Applikation der Nanopartikel auf das jeweilige Substrat erfolgt bevorzugt durch ein Naßverfahren, wie z. B. Sprühen, Schütten, Fluten, Tauchen oder Schleudern. Der Fachmann wird dabei das den Umständen und für das jeweilige Substrat am besten geeignete Verfahren zum Aufbringen der Nanopartikel wählen.

[0027] Das Trocknen erfolgt allgemein in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 350°C für einen Zeitraum von einer Sekunde bis zu mehreren Stunden und erfolgt gewöhnlich in einem Umluftofen oder mittels UV-, IR-, Elektronen- oder Mikrowellenstrahlung. Durch die geeignete Wahl der Trocknungsbedingungen läßt sich dabei

DE 100 51 182 A 1

5

besonders gut das Verhalten der Nanopartikel und somit die resultierenden Oberflächeneigenschaften der Beschichtung beeinflussen. Insbesondere läßt sich Steuern, wie die erfindungsgemäßen Nanopartikel mit dem Substrat, miteinander und/oder mit dem umgebenden Medium reagieren.

[0028] Als Substrat finden vorteilhafter Weise eine Vielzahl von Materialien Anwendung. Bevorzugt sind Substrate aus Keramik, Holz, Metall, Stein, Kunststoff und/oder Beton und es können Oberflächen beschichtet werden, die so unterschiedlich sind wie beispielsweise Keramikfliesen, Glasflächen, Häuserfronten oder auch Sanitäreinrichtungen aus Keramik, Stein oder Metall, um nur einige Beispiele zu nennen. Von besonderem Vorteil ist auch, daß z. B. Substrate mit Oberflächenstrukturen in der Größenordnung von 80 nm bis 100 µm mit den erfindungsgemäßen Nanopartikeln besonders gut beschichtet werden können, wobei nach der Beschichtung Oberflächen erhältlich sind, die eine Oberflächenrauigkeit insbesondere von glatt bis 100 µm aufweisen.

[0029] Vorteilhafter Weise ist auch ein mehrfaches Aufbringen der erfindungsgemäßen Nanopartikel auf ein Substrat möglich. Hierbei kann der Trocknungsschritt zwischen zwei Applikationsvorgängen ganz entfallen oder auch nur teilweise durchgeführt werden. Insbesondere werden bei einem mehrfachen Aufbringen der erfindungsgemäßen Nanopartikel wenigstens zwei unterschiedliche Dispersionen verwendet, d. h. Dispersionen, die sich in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich der enthaltenen zusätzlichen Substanzen und/oder der Zusammensetzung bzw. des Aufbaus der Nanopartikel unterscheiden. Im allgemeinen erfolgt bei einer derartigen Ausgestaltung des Verfahrens im ersten Applikationsschritt eine Abdichtung des Substrats durch ein Verschließen der Poren des Substrats und in dem oder den nachfolgenden Applikationsschritt(en) die Haupthydrophobierung desselben, was sich besonders gut durch z. B. eine Variation des Fluor- und/oder Silananteil des Nanomers bewirken läßt. Die Variationsmöglichkeiten beim Trocknen zwischen den einzelnen Applikationsschritten ermöglicht dabei ein besonders gutes aneinander Haften der einzelnen Applikationslagen oder -schichten.

[0030] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Diese Ausführungsbeispiele dienen dabei ausschließlich dem Verständnis der Erfindung und keinesfalls zur Beschränkung derselben.

Beispiel 1

[0031] Zu 5 g Zonyl BA (Fa Du Pont, Gemisch perfluorierter Alkohole) werden 2,5 g Dynasilan MTMO [CAS 4420-74-0, Fa. Siventio] zugegeben und gerührt. nach 5 min werden 1 Tropfen 0,07%ige Platinlösung zugetropft und auf 80°C Wasserbad erhitzt. Es erfolgt eine Homogenisierung des Gemisches. Nach Abkühlen werden 0,3 g HNO₃ konz zugegeben und 15 min gerührt. Das Gemisch wird in 20 g Butylglykol aufgenommen und weitere 20 min gerührt. Es entstehen Lösungen mit fluorkettenhaltigen Nanopartikeln im Bereich zwischen 2 und 50 nm. Die Lösung wurde filtriert (5 µm Filter), auf Edelstahlplatten und Keramischen Fliesen (10 × 10 cm) gesprüht und für 15 min bei 250°C im Umlufttrockenschrank gehärtet. Man erhält eine hydrophobe/oleophobe Oberfläche mit Kontaktwinkeln gegen Wasser von ca. 120° und gegen Öl von ca. 70°. Die Abriebbeständigkeit gegen Reiben mit einem Tuch war sehr gut.

Beispiel 2

[0032] Zu 5 g Zonyl BA (Fa Du Pont, Gemisch perfluorierter Alkohole) werden 2,5 g Isocyanopropyltriethoxysilan zugegeben und unter Rühren auf 80°C Wasserbad erhitzt. Es erfolgt eine Homogenisierung des Gemisches. Nach Abkühlen werden 0,3 g 0,1%ige HCl zugegeben und 60 min gerührt. Das Gemisch wird in 20 g Isopropanol aufgenommen und weitere 20 min gerührt. Es entstehen Lösungen mit fluorkettenhaltigen Nanopartikeln im Bereich zwischen 2 und 50 nm. Die Lösung wurde filtriert (5 µm Filter), auf Edelstahlplatten und Keramischen Fliesen (10 × 10 cm) gesprüht und für 15 min bei 200°C im Umlufttrockenschrank gehärtet. Man erhält wie in Beispiel eins eine hydrophobe/oleophobe Oberfläche mit Kontaktwinkeln gegen Wasser von ca. 120° und gegen Öl von ca. 70°. Die Abriebbeständigkeit gegen Reiben mit einem Tuch war sehr gut.

6

[0033] Zu 5 g Zonyl TM (Fa Du Pont, Gemisch perfluorierter Verbindungen) werden 2,5 g Isocyanopropyltriethoxysilan zugegeben und unter Rühren auf 80°C Wasserbad erhitzt. Es erfolgt eine Homogenisierung des Gemisches. Nach Abkühlen werden 0,3 g 0,1%ige HCl zugegeben und 60 min gerührt. Das Gemisch wird in 20 g Isopropanol aufgenommen und weitere 20 min gerührt. Es entstehen Lösungen mit fluorkettenhaltigen Nanopartikeln im Bereich zwischen 2 und 50 nm. Die Lösung wurde filtriert (5 µm Filter), auf Edelstahlplatten und Keramischen Fliesen (10 × 10 cm) gesprüht und für 15 min bei 200°C im Umlufttrockenschrank gehärtet. Man erhält wie in Beispiel eins eine hydrophobe/oleophobe Oberfläche mit Kontaktwinkeln gegen Wasser von ca. 120° und gegen Öl von ca. 70°. Die Abriebbeständigkeit gegen Reiben mit einem Tuch war sehr gut.

Beispiel 3

[0034] Zu 6,2 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan MEMO (Fa. Degussa-Hüls) werden 12 g Perfluoralkylethylacrylat AC600 (Fa. Clariant) zugegeben und gerührt. Anschließend werden 0,04 g Dicyclohexylperoxydicarbonat (Fa. Peroxid-Chemie GmbH) zugegeben und unter Rühren auf 150°C erhitzt. Nach ca. 10 Min. ist die Reaktion abgeschlossen und man erhält ein viskoses und klares Reaktionsgemisch von fluorierten Nanopartikeln. Das Gemisch wird anschließend durch Rakeln auf Glasplatten und keramischen Fliesen aufgebracht und 20 Min. bei 150°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Man erhält eine hydrophobe/oleophobe Oberfläche mit Kontaktwinkeln gegen Wasser von ca. 100°C und gegen Öl von ca. 60°.

Beispiel 4

[0035] Die vorliegende Erfindung stellt somit Nanopartikel bereit, die sich auf einfache und wirtschaftliche Weise verarbeiten lassen und ein Beschichten von unterschiedlichsten Substraten ermöglicht. Der besondere Vorteil der Erfindung liegt dabei in der Tatsache, daß kein Gradientenmaterial oder ein Monolayer hergestellt wird wie aus dem Stand der Technik bekannt, sondern Nanopartikel, die über enthaltene funktionelle Gruppen untereinander vernetzen können oder beispielsweise über einen Silananteil am Substrat anbinden können. Ferner weisen die Nanopartikel aber auch ausreichend hydrophobe Substituenten, insbesondere perfluorierte Seitengruppen auf, die einen Matrix- oder Substrateinfluß ausschließen oder zumindest minimieren, wobei gleichzeitig eine besonders hohe Dauerhaftigkeit und Durchfeuchtungsbeständigkeit der Beschichtung und des beschichteten Substrats gegeben ist. Hierbei ist besonders hervorzuheben, daß eine sehr große Variationsmöglichkeit bei der Kombination von funktionellen Gruppen und fluorierten Substituenten ein breites Anwendungsspektrum hinsichtlich der zu beschichtenden Substrate und der erhältli-

DE 100 51 182 A 1

7

chen Oberflächeneigenschaften der beschichteten Substrate durch die Erfindung gegeben ist.

Patentansprüche

1. Nanopartikel mit Substituenten, die wenigstens aus Kohlenwasserstoffketten und/oder perfluorierten Kohlenstoffketten bestehen, wobei die perfluorierten Kohlenstoffketten einen Anteil im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% der Substituenten bilden.
2. Nanopartikel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffketten einen Anteil im Bereich von 0 bis 95 Gew.-% der Substituenten bilden.
3. Nanopartikel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffketten und/oder die perfluorierten Kohlenstoffketten jeweils 1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere 3 bis 20 Kohlenstoffatome.
4. Nanopartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffketten und/oder die perfluorierten Kohlenstoffketten funktionelle Gruppen aufweisen.
5. Nanopartikel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus der aus Doppelbindungen, Amingruppen, Epoxygruppen, Methacrylgruppen, Hydroxygruppen, Carbonylgruppen und/oder Halogen bestehenden Gruppe.
6. Nanopartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel als Matrix organische Strukturen, anorganische Strukturen, Silianstrukturen und/oder Siloxan Strukturen aufweisen.
7. Nanopartikel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den Nanopartikeln eine oder mehrere der genannten Strukturen in einem Anteil von bis zu 85 Gew.-% der Gesamtmasse der Nanopartikeln denselben vorliegen.
8. Nanopartikel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Größe im Bereich von 2 bis 300 nm aufweisen, insbesondere 15 bis 200 nm und am stärksten bevorzugt von 30 bis 160 nm.
9. Verfahren zur Aufbringung oder Applikation von Nanopartikeln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 auf ein Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel in einem Lösungsmittel dispergiert werden und die erhaltene Dispersion auf ein Substrat aufgebracht und nachfolgend getrocknet wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel aus Wasser, Alkoholen, organischen Harzen oder aus Mischungen aus diesen besteht.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Lösungsmittel optional weitere Substanzen enthalten sind.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Lösungsmittel enthaltenen Substanzen aus anorganischen Strukturen wie Wasserglas oder aus organischorganischen Strukturen wie Ormoceren und/oder Nanomeren bestehen.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Lösungsmittel Dispergierhilfsmittel zugesetzt werde, insbesondere Tenside.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß dem Lösungsmittel wei-

8

terhin Mattierungsmittel, Farbstoffe, Farbmittel, Antifoulingmittel, Antistatikmittel, Antibeschlagmittel und/oder Mittel zur Einstellung der Viskosität zugesetzt werden.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Nanopartikel auf das Substrat durch Sprühen, Schütten, Fluten, Tauchen oder Schleudern der die Nanopartikel und die optionalen Additive enthaltenden Dispersion erfolgt.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 350°C für einen Zeitraum von einer Sekunde bis zu mehreren Stunden erfolgt.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen im Umluftofen erfolgt oder mittels UV-, IR-, Elektronen- oder Mikrowellenstrahlung.

18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Keramik, Holz, Metall, Stein, Kunststoff und/oder Beton besteht.

19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat Strukturen in der Größenordnung von 80 nm bis 100 µm aufweist.

20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen oder die Applikation der Nanopartikel und, gegebenenfalls, das nachfolgende Trocknen wenigstens einmal wiederholt wird.

21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß bei der wenigstens zweimaligen Applikation der Nanopartikel zumindest zwei verschiedene Dispersionen von Nanopartikeln verwendet werden.

22. Substrat mit einer Beschichtung aus Nanopartikeln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

23. Substrat gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um eine unstrukturierte oder strukturierte Keramik handelt.

24. Substrat gemäß Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Substrats nur eine geringe Neigung zum Anhaften von Ablagerungen besitzt.

25. Substrat gemäß einem der Ansprüche 22 bis 24, erhältlich mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 9 bis 21.

- Leerseite -